

ÜZÜM CİBRESİNDEN TARTARİK ASİT ELDESİ VE TANEN TAYİNİ

THE OBTAINING OF TARTARIC ACID FROM GRAPE POMACE AND DETERMINATION OF TANNIN

Ibrahim PEKER

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ

ÖZET: çalışmanın amacı, endüstriyel bir atık olan üzüm cibresinin değerlendirilmesi ile ilgili olarak, cibrede bulunan tartarik asit ve tanen miktarlarının belirlenmesidir. Cibrelerde bulunan tanen ve tartarik asit miktarları, şarapta bulunan miktarlarla kıyaslanmıştır.

Kırmızı üzüm cibresinde tanen miktarı % 3,01-6,65 oranında bulunurken, beyaz üzüm cibresinde % 1,00-2,28 olarak bulunmuştur. Kırmızı üzüm cibresinde % 9,16 oranında tartarik asit bulunurken, kırmızı şarapta ise 1,19 g/lit olarak belirlenmiştir.

SUMMARY: The aim of this study was to determine the amounts of tartaric acid and tannin in pomace, utilizing the grape pomace which is an industrial waste. The amounts of tannin and tartaric acid found in pomace and wine were compared.

The tannin contents of red and white grape pomace were found to be 3.01-6.65 % and 1.00-2.28 % respectively. Red grape pomace and red wine contained 9.16 % and 1.19 g/lit tartaric acid respectively, too.

GİRİŞ VE KAYNAK TARAMASI

Dünya nüfusu olanca hızıyla artarken gerek çevre kirlenmesine neden olmaları ve gerekse dünya hammadde kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle endüstri atıklarının çeşitli şekilde değerlendirilmeleri bir zorunluluk olarak ortaya çıkmaktadır.

Önümüzdeki 25 yıl içinde dünya nüfusunun iki misli olacağı ve o zamana kadar besin üretiminin yüzde yüz artırılmasının gücü düşünülürse yeni tür besinlerin bulunması gereği ortaya çıkar. Taze üzümünden arta kalan ve cibre olarak adlandırılan kısmın içerdiği tartaratlar, alkol, tanen, çekirdek yağı ve renk maddeleri ile gıda sanayi açısından oldukça zengin değerli hammadde olmasına karşın ülkemizde ekonomik açıdan değerlendirilmeyip çoğunlukla yem ve gübre olarak sarf edilmektedir. İtalya, Fransa, İspanya ve Almanya gibi çoğu Avrupa ülkelerinde geniş ölçüde üzüm cibresinden çeşitli şekillerde yararlanılmaktadır (AKTAN, 1984; KOCABIYIK ve YURDAGEL, 1987).

Ülkemizde ise bu konuda yapılan birkaç araştırma dışında endüstriyel bir girişimde bulunulmamıştır. Üzüm çekirdeğinden elde edilen yağ miktarı üzüm çeşidine bağlı olarak % 10-20 arasında değişirken yine üzüm çekirdeğinden elde edilen tartarik asit kırmızı üzüm cibresinde % 4-11 arasında değişmektedir. Ayrıca üzüm çekirdeğinden elde edilen tanen miktarı kırmızı üzüm cibresinde % 4-6, beyaz üzüm cibresinde % 1-2 civarındadır. Salkımın tüm kısımlarında bulunmasına karşın, çekirdeklerinden tanen eldesi daha ekonomiktir (ANONYMOUS, 1982; KESKİN, 1975).

Çekirdek; salkım ağırlığının % 3,5'ünü oluşturur. Çöp, kabuk ve çekirdek ise toplam olarak üzümün % 13'ünü oluşturur. 3.800.000 ton üzüm üretildiği düşünülürse bunun 494.000 tonu cibre demektir. Üzüm artıklarının ortalama % 5'inin tanen olduğu düşünülürse yılda 24.700 ton tanenden vazgeçiliyor demektir. Tanen; mürekkep yapımında, boyacılıkta, bağırsak büzücü maddeler elde edilmesinde, eczacılıkta ve derileri yumuşatmak için deri sanayiinde fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Üzüm çöpünde tanen denen buruşturma maddesi bulunmaktadır (KUNTAY, 1946). Katı kısımlarda tanence en zengin olan üzüm çekirdekleridir.

Beyaz cibre veya fermente olmamış cibre, şeker içermektedir. Kırmızı cibre ise ewelce fermente olmuş olduğundan alkol ile birlikte alkol mayalarını, bakterileri, organik ve madeni tuzlardan teşekkül eden tortuyu içerir. Her iki cins cibre tartarik asit içeriği bakımından tamamen farklıdır.

Tanenler iki grup altında düşünülebilir. Bunlar, hidroliz olabilen tanenler ve kondanse olmuş tanenlerdir. Hidroliz olabilen tanenler karbonhidratlar özü, gallik asit ve türevleri tarafından esterleşmesi sonucu hidroksil gruplarından ibarettir. kondanse olmuş tanenler hidroksiflovan'ların kondenzasyonu ile teşekkül ederler. Onlara sık sık hidrolize karşı dirençli olan kateşin tanenler denir. Farklı bileşiklerin formül ve yapı bağınıları farklı ellagitanenlerin hidroliziyle elde edilir. En önemli bileşik ellagik asittir. En çok

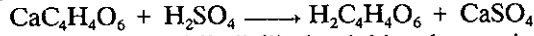
bilinen ellagitanenler chebulagic asit ve chebulinic asittir (PASCAL, 1983). Hidroliz olabilen tanenler şekerlerin ve fenolik asit veya türevlerinin esterleridir. Tanenler daima gallotanenler içerisinde bölünürler, hidroliz üzerine gallik asit verir. Aynı şartlar altında gallik asit yanısıra bir veya daha çok onun türevlerini verir, bunların birisi ellagik asittir.

Tartarik asitin kullanım alanı bir hayli geniştir. Örneğin, tabaklamada ve tartarik asitin saf potasyum tuzu pasta yapımında kabartma tozu olarak kullanılır. Ayrıca fotoğrafçılıkta, tekstil endüstrisinde, ayna gümüşlemede ve metal renklendirmede kullanılır (LOWRY, 1945).

MATERYAL ve YÖNTEM

Tartarik Asit Yayıni

Deney öncesi kırmızı şarap cibresi havanda iyice dövülür. 40 g dövülmüş cibre alınarak ekstraktöre yerleştirilir. Çözücü olarak % 2'lik HCl ile asitlendirilmiş su kullanılır. 5 saat sonra ekstraksiyon işlemine son verilir ve balon jodede toplanan çözeltideki potasyum bitartarat çöktürülmek üzere dinlendirilir. Çökme işlemi yavaş olduğundan karıştırarak çözeltiyeye Ca(OH)₂ ve CaCl₂ ilave edilir. pH 6,8-7,2'de tutulur. Çökme işlemi tamamlanınca çözelti süzülür, süzgeç kağıdındaki çökelek kalsiyum bitartarattır. Saf su ile birkaç kez yıkanarak yüksek safiyette ürün eldesi gerçekleşir. Elde edilen kalsiyum tartarat 105°C'de etüvde bir gece bekletilerek kurutulur. Kalsiyum tartaratın H₂SO₄ ile muamele edilmesinden tartarik asit elde edilir.



Elde edilen tartarik asidin özellikleri ile ilgili olarak bir takım tayinler yapılmıştır. Bunlar; erime noktası,çözünürlük, pH, yoğunluk gibi tayinler ile tartarik asit miktarlarının belirlenmesidir (AKMAN,1951).

Tanen Tayini

Kırmızı veya beyaz üzüm cibresi havanda iyice dövülür ve 25 g alınarak ekstraktöre yerleştirilir. Çözücü olarak saf alkol kullanılır. Yaklaşık 5-6 saatlik ekstraksiyon sonunda toplanan çözelti: alkol geri kazanılır. Balonda kalan numuneye 25 ml saf su ilave edilir. Cam bagetle numune behere alınır. Kırmızı cibrelerde 50 ml, beyaz cibrelerde ayrı iki kapta olmak üzere 100 ml cibre içeren çözelti beherde kaynar su banyosunda yarısına kadar uçurulur ve derhal su ile 100 ml'lik balona alınır. Soğuduktan sonra su ile çizgiye getirilir. 50 ml alınarak litrelik balona konur. Birkaç ml sulu kömür bulamacı ilave edilir, karıştırılarak kömürün üzerindeki cibre tamamen renksiz oluncaya kadar bekletilir. Balon çizgisine kadar su eklenir, karıştırılır ve kuru filtre kağıdından berrak ve kömür geçmeyecek şekilde süzülür. Büyük behere 1 lt damıtık su, 10 ml H₂SO₄ (1,11 g/cm³) beyaz cibrelerde 20 ml ve kırmızı cibrelerde ise 30 ml çivit çözeltisi katılır ve 100 ml'lik balonda kalmış ve rengi alınmamış olan cibrede 20 ml ilave edilir. Bir cam büretten 1,33 g/lit'lik KMnO₄ çözeltisi ile titre edilir. Başlangıçtaki mavi renk, parlak sarı oluncaya titrasyona son verilir. Rengi alınmamış cibre titrasyonundan sonra aynı şekilde rengi alınmış ve süzölmüş olan cibrenin titrasyonu yapılır. Tanen analizi Löwenthol metodu ile yapılmaktadır (AKMAN, 1951).

Çizelge 1. Kırmızı Üzüm Cibresinden ve Kırmızı Şaraptan Elde Edilen Tartarik Asidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Literatür Değeri	Bulunan Değerler
Kırmızı Üzüm Cibresinde Tartarik Asit, %	11-16	9,16
Kırmızı Şarapta Tartarik Asit, g/lt	1,20	1,19
Erime Noktası, °C	170	171
Çözünürlük, g/100 g su	139	139
pH	1,46	1,45
pK _a	2,93	2,91
Yoğunluk, g/cm ³	1,76	1,75

ARAŞTIRMA BULGULARI

Önemli bir endüstriyel atık olan şarap atıklarının değerlendirilmelerinden birisi de tartarik asit eldesidir. Kırmızı şarap cibresinde % 11-16 arasında değişir. Çizelge 1'de görüldüğü gibi cibrede kazanılan tartarik asit % 9,16 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değer literatür bulguları ile uyusmaktadır. Cibrede kalmış olan bir miktar alkol ve içerisindeki safsızlıklar, sonucu etkileyebilmektedir.

Maddenin karakterizasyonuna yönelik olarak yapılan deneylerde; tartarik asidin erime noktası 171°C bulunmuştur. Çözünürlüğü 100 g suda 139 g ve pH'ı 1,45 olarak belirlenmiştir. pH'ya bağlı olarak tartarik asidin zayıf asit özelliğinden faydalanılarak yapılan hesaplamada PK_a 'sı 2,91 bulunmuştur.

Çizelge 2. Kırmızı ve Beyaz Üzüm Cibresindeki Tanen Miktarları

Numune No	Kırmızı Üzüm Cibresinde Tanen, (%)	Beyaz Üzüm Cibresinde Tanen, (%)
1	4,437	2,280
2	5,042	2,136
3	4,134	1,280
4	4,639	1,520
5	5,341	1,000
6	4,538	1,616
7	3,640	1,756
8	3,016	1,804
9	4,739	1,756
10	6,656	1,852

Kırmızı üzüm cibresindeki tanen miktarı 10 numune için ortalama % 4,62, beyaz üzüm cibresinde ise ortalama % 1,70 olarak bulunmuştur. Her iki cibre numunelerinde bulunan tanen miktarları Çizelge 2'de görülmektedir.

Numunelerdeki tanen miktarları bazen farklılıklar göstermektedir. Örneğin 8 nolu numunede tanen yüzdesi 3,016'ya kadar düşmekte fakat 10 nolu numunede bu değer 6,656'ya çıkmaktadır. Bu farklılıkların en büyük nedeni öğütülen cibredeki tanenin, numunelerin her yerinde eşit dağılmamasındandır. Bilindiği gibi üzüm çöplerindeki tanen yüzdesi çekirdekteki tanen yüzdesinden oldukça düşüktür. Toplam 250 g'lık cibrelerde üzümün hem çekirdek, hem de çöp kısımları bulunmaktadır ve karışım tam homojen olmadığından, bir bölgede çekirdek miktarı fazla, diğer bir bölgede ise çöp miktarı fazladır. Buna bağlı olarak numunelerin bir kısmında çekirdek tanecikleri, bir kısmında ise çöp tanecikleri fazla bulunmaktadır. Bu da direkt olarak tanen miktarını etkilemektedir.

Kırmızı ve beyaz üzüm cibresinde yapılan tanen miktar tayinleri, kırmızı ve beyaz şaraplar üzerinde de yapılmış olup, kırmızı şarapta % 0,73 ve beyaz şarapta % 0,28 tanen bulunmuştur.

Beyaz üzüm cibresindeki ortalama % 1,70 olan tanen yüzdesi beyaz şarapta % 0,28'e, kırmızı üzüm cibresindeki ortalama % 4,62 olan tanen miktarı da kırmızı şarapta % 0,73'e düşmektedir. Bu da göstermektedir ki cibredeki tanen şaraba geçmemektedir. Tanen şaraptan ayrılmaktadır. Çünkü acımtırak bir tat veren tanen, şarapta istenmemektedir. Bu nedenle şarap endüstrisinde taneni gidermek için jelatin çözeltisi kullanılmaktadır.

TARTIŞMA

Cibrede belirlenen tartarik asit miktarı literatür verileri ile uyum içerisindedir. Tartarik asit özellikleri ile ilgili olarak yapılan tayinlerden alınan sonuçlar da uyum göstermiştir. Kırmızı şarapta bulunan tartarik asit miktarı cibredeki tartarik asit miktarı yanında çok azdır. Bunun nedeni ise, deney anında dinlendirme ve soğutma esnasında önemli miktarda tartarik asit çökeltme ile şaraptan ayrılmaktadır. Buna bağlı olarak şaraptaki tartarik asit miktarı azalmaktadır (AKMAN, 1957).

Kırmızı ve beyaz üzüm cibresinde belirlenen tanen miktarları TSE şarap analiz değerleri ile uyum göstermektedir. Birçok içkilere acımtırak lezzeti tanenden ileri gelir. Örneğin, çay sıcak suda fazla tutulursa acı lezzeti artar. Bu gibi içkilere süt ilave edilince acı lezzeti kaybolur. Zira tanen sütün kazeini ile tortulaşır. Tanen bundan başka bağırsakları büzen maddeler elde etmede, ayrıca boyacılıkta ve mürekkep yapımında kullanılır. Gıda, ilaç, tekstil ve boyacılıkta kullanılan tartarik asidin cibrede elde edilmesinin, sentetik ve biyolojik yollarla elde edilmesine göre daha ekonomik olduğu unutulmamalıdır.

Öneri olarak, cibrede bulunan tartarik asit ve tanen gibi önemli kimyasal maddelerin değerlendirilmesi için şarap fabrikalarının yakınlıklarına veya uygun merkezi bir bölgeye kurulmuş uygun proseslerle çalışan işletmeler tesis edilebilir. Böylece, şarapçılık artığı olan cibre endüstriyel bir atık olarak değil tam tersine endüstriyel alanda bir ham madde kaynağı olarak değerlendirilmiş olur.

KAYNAKLAR

- AKMAN, A.V., 1951. Şarap Analiz Metodları, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 33, 120 sahife, Ankara.
- AKMAN, A.V., 1957. Ankara Bölgesi Şaraplarında Asit Azalması Üzerine Araştırmalar, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yıllığı, Fasikül 1, 43-45, Ankara.
- AKTAN, N., 1984. Üzümün Üretim, Değerlendirme ve Pazarlama Sempozyumu, Manisa Bağcılık ve Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, 235-265.
- ANONYMOUS, 1982. Encyclopedia of Science and Technology, Vol.13, 485.
- KESKİN, H., 1975. Gıda Kimyası, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fak. No: 21, 598-608, İstanbul.
- KOCABIYIK, S., Ü., YURDAGEL, 1987. Kırmızı Üzüm Cibresinden Boyar Bileşiklerin Eldesi ve Gıda Sanayinde Kullanım Olanakları Üzerinde Araştırma. Gıda 12 (1) 47-53, Ankara.
- KUNTAY, T., 1946. Şarap Yapım ve Kontrol Rehberi, Tekel Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, B Serisi, No: 18, İstanbul.
- LOWRY, H.H., 1945. National Research Council Comittie, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- PASCAL, 1983. Ribereau-Gayon, Plant Phenolics, Institute d'oenologie. Universitede, Bordeaux II, 169-197.